Zur Kenntnis

der

Benzaldehyd-o-sulfosäure.

Von

Dr. Zdzisław Goldman.

Zur Kenntnis

der

Benzaldehyd-o-sulfosäure.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Zdzisław Goldman

aus Warschau.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1903

Kochanym Rodzicom

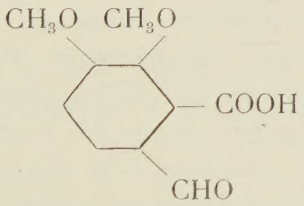
w dowód wdzięczności.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545314_0049

EINLEITUNG.

Die Opiansäure ist im Jahre 1842 von Liebig und Wöhler [1] zuerst dargestellt und bald darauf von Wöhler [2] eingehend untersucht worden. Es hat jahrzehntelanger Anstrengungen einer grossen Anzahl von Forschern bedurft, um die Natur dieser Säure aufzuklären. Laurent, Anderson, Matthiessen und Forster, Liebermann und Chojnacki, Beckett und Wright und endlich Wegscheider haben sich mit der Erforschung der Opiansäurekonstitution beschäftigt [3]. Als das Ergebnis aller dieser Untersuchungen schien im Jahre 1882 festgestellt, dass diese Säure als eine Aldehydsäure von der Formel



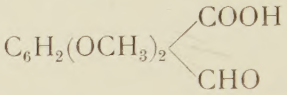
zu betrachten sei.

[1] Annalen d. Chem. und Pharm. **44**, 126.

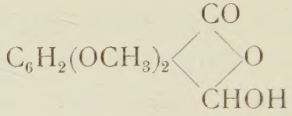
[2] Ebenda **50**, 1.

[3] Eine zusammenfassende Darstellung dieser Arbeiten findet sich in der Dissertation von A. Bistrzycki, Berlin, 1892, S. 6-9.

Allein bald darauf (1886) stiess C. Liebermann [1] auf Reaktionen, welche in ihm den Gedanken anregten, « ob dieser Säure als o-Aldehydsäure nicht vielleicht statt der Formel



die folgende



beizulegen sei. »

« Nach meinen bisherigen Erfahrungen », schrieb Liebermann damals, « scheint bald die eine, bald die andere dieser Formeln dem Verhalten der Opiansäure zu entsprechen. »

Zu jener Zeit veröffentlichte Conrad Laar seine Aufsehen erregenden Abhandlungen « Über die Möglichkeit mehrerer Strukturformeln für dieselbe chemische Verbindung [2] und « Über die Hypothese der wechselnden Bindung [3] ».

Er nimmt an, dass eine Reihe von Verbindungen, welche im Sinne verschiedener Strukturformeln reagieren, thatsächlich aus einem *Gemisch* der Strukturisomeren bestehen, indem ein leicht bewegliches Wasserstoffatom zwischen zwei Gleichgewichtslagen oscilliert, die den betreffenden Strukturformeln entsprechen.

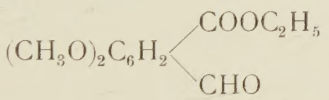
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 766 und 2284.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **18**, 648.
[3] Ebenda **19**, 730.

Diese Erscheinung bezeichnet Laar als Tautomerie.

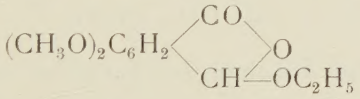
Gestüzt auf die obigen Äusserungen Liebermanns über die Möglichkeit zweier Strukturformeln für die Opiansäure wurde es Brauch, von den tautomeren Formen dieser Säuren zu reden [1], und auch Liebermann [2] selbst bediente sich dieser Ausdrucksweise in einer Reihe von Abhandlungen, betitelt, « Zur Tautomerie der o-Aldehydosäuren ».

Allein sehr bald wies Wegscheider [3] darauf hin, dass es durchaus nicht immer notwendig sei, für eine Reaktion die tautomere Form der o-Aldehydosäure anzunehmen, wenn sie in dieser Reaktion lactonartige Derivate liefert.

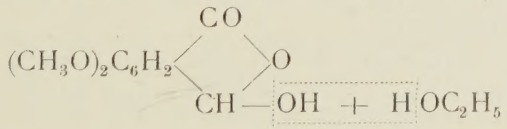
Wenn zum Beispiel aus Opiansäure und Äthylalkohol statt des normalen Esters



der sogenannte Pseudoester,



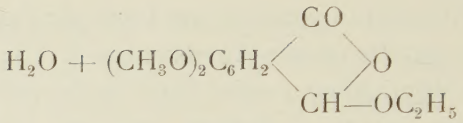
entsteht, so ist das kein Beweis dafür, dass die Säure selbst in ihrer Pseudoform im Sinne des Schemas



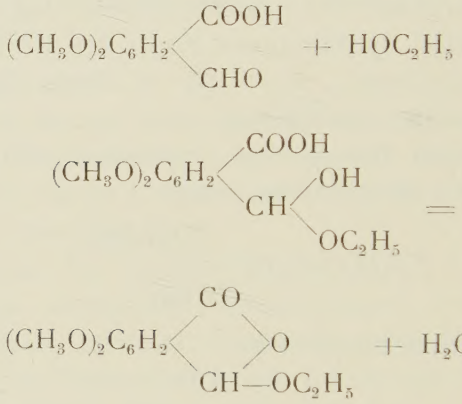
[1] z. B. Bistrzycki, ebenda **21,** 2521.

[2] Ebenda **29,** 174, 2030; **30,** 691.

[3] Ebenda **13,** 262 (1892).



reagiert habe; sondern die Entstehung dieses Pseudoesters ist auch sehr wohl erklärlich durch die Annahme, dass die Säure in ihrer normalen Form zuerst ein Molekül Alkohol addiert und das Additionsprodukt eine intramolekulare Wasserabspaltung erfahren habe:

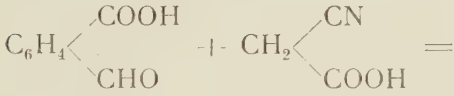


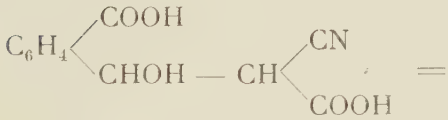
Die gleiche Anschauung äusserten später in Hinsicht auf andere Reaktionen Bistrzycki und Yssel de Schepper [1], sowie Bistrzycki und Herbst bezüglich der ganz analog konstituierten aliphatischen γ-Aldehydosäuren [2].

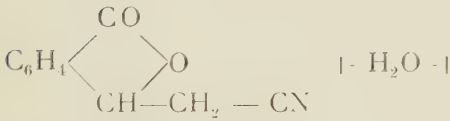
Diese Auffassung erhielt eine starke Stütze durch die Beobachtung von Bistrzycki und Wedel [3], dass

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2790, Anm. 3 (1898).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 1011.
[3] Archives des Sciences phys. et natur. [4] **8**, 389, Genève, 1899.

die o-Aldehydobenzoesäure mit Cyanessigsäure bei Gegenwart von ziemlich konzentrierter Natronlauge ein normal konstituiertes Additionsprodukt liefert, das beim Schmelzen, sogar schon in wässeriger Lösung, in einen lactonartigen Körper übergeht, den man — falls das Additionsprodukt nicht gefasst worden wäre — als Derivat der tautomeren Form der o-Aldehydobenzoesäure hätte betrachten können :





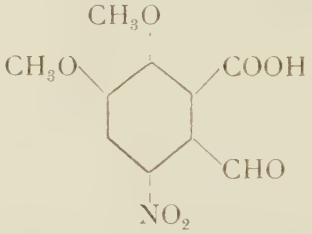


Allerdings lassen sich nicht alle Reaktionen zwischen den Seitenketten von o-Aldehydosäure-Abkömmlingen dadurch erklären, dass man die Bildung eines intermediären Additionsproduktes annimmt. Es gibt auch solche Vorgänge die als wahre Umlagerungen durch intramolekulare Atomverschiebungen betrachtet werden müssen, z. B. die hoch interessanten Umwandlungen, welche nach Liebermann das Oxim der Opiansäure und in noch übersichtlicherer

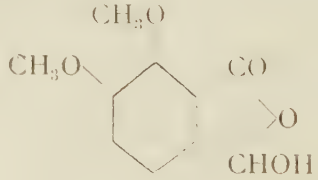
Weise nach O. Allendorff [1] das Oxim der Phtalaldehydsäure beim Erhitzen erfährt.

Allein diese Umlagerungen zwingen gleichfalls nicht dazu, für die gewöhnliche o-Aldehydosäuren eine andere als die normale Formel anzunehmen.

Ob nun auch alle Substitutionsprodukte der einfachen o-Aldehydosäuren als normal konstituiert anzunehmen sind, oder ob die Anwesenheit gewisser Substituenten, wie die der Nitrogruppe, in Nachbarschaft zur Aldehydgruppe nicht doch eine Konstitutionsänderung bewirken kann, mag vorläufig dahingestellt bleiben angesichts der ganz kürzlich erfolgten Publikation Wegscheiders [2] über die Elektrische Leitfähigkeit der Nitroopiansäure. Dieses Leitvermögen ist so gering, dass es mit der normalen Formel



nicht wohl vereinbart erscheint, sondern für die tautomere Formel



spricht.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **24,** 3264.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 1541 (1903).

« Es soll damit nicht gesagt sein », meint Wegscheider, « dass die wässerige Lösung nicht einen (wenn auch kleinen) Teil der Nitroopiansäure in Form der Carbonsäure enthalten könne. Die Nitroopiansäure gibt eine gute Konstante, aber das ist mit der Annahme der Gegenwart beider Formen vereinbar, wie eine einfache Rechnung lehrt ».

Wie man sieht, führt diese Berücksichtigung einer physikalisch-chemischen Konstante wieder zu der Annahme zweier tautomeren Formen gewisser substituierter o-Aldehydosäuren zurück.

Ob es aber gerechtfertigt ist, diese Konstante zu einem Schluss auf die Konstitution der betreffenden Säure zu verwerten, ist eine Frage, die noch der weiteren Erwägung bedarf ; denn, wie Wegscheider [1] selbst angibt, sind auch bei Monocarbonsäuren ohne Aldehydgruppen die Affinitätskonstanten bisweilen kleiner als zu erwarten ist, also in Fällen, wo eine tautomere Umlagerung des Moleküls der betreffenden Säure nicht anzunehmen ist.

Im experimentellen Teile der vorliegenden Arbeit wird eine Reihe von Reaktionen erwähnt werden, in denen die o-Aldehydosäuren lactonartige Derivate liefern. Der Mechanismus dieser Vorgänge ist aber nicht immer sicher aufgeklärt. Infolgedessen ist die Frage nach der Tautomerie der o-Aldehydosäuren noch immer eine offene.

Es lag nun nahe, Studien über die eventuelle Tautomerie von Verbindungen anzustellen, die den

[1] L. c. 1544.

o-Aldehydosäuren im chemischen Charakter vergleichbar und analog konstituiert wären [1].

Indessen waren solche Verbindungen bis vor wenigen Jahren nicht bekannt. Erst im Jahre 1896 wurde die *Benzaldehydsulfosäure,*

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\SO_3H\end{cases},$$

von der Firma J. G. Geigy in Form von benzaldehydosulfosaures Natrium dargestellt und damit leicht zugänglich.

Die Säure selbst bildet einen Sirup, der bisher nicht krystallisiert erhalten wurde und sich infolgedessen wie auch wegen seiner Löslichkeitsverhältnisse zur Untersuchung nicht eignet. Allein man konnte hoffen, auch bei Verwendung des benzaldehydosulfosauren Natriums durch Kondensation mit anderen Verbindungen zu Produkten zu gelangen, die entweder direkt oder nach Überführung in die entsprechende Sulfosäuren Tautomerie-Erscheinungen zeigen würde.

Und auch dann, wenn letztere bei diesen Verbindungen ausbleiben sollten, durfte diese Feststellung ein gewisses Interesse beanspruchen. Diese Erwägungen veranlassten Herrn Prof. Dr. Bistrzycki, mir die in folgendem beschriebenen Untersuchungen über Kondensationen des benzaldehydosulfosauren Natriums und das Studium der entstehenden Verbindungen zu übertragen.

[1] Die der o-Phtalsäure vergleichbare o-Sulfobenzoesäure liefert zwei isomere Chloride, die hoch interessante Tautomerie-Erscheinungen zeigen; vgl. List und Stein. Ber. d. D. chem. Ges. **31,** 1648.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Ausgangsmaterialien.

1. *Benzaldehydsulfosaures Natrium* wurde käuflich erworben von der Firma J. G. Geigy und Co. in Basel.

2. *Cyanessigsäure* deren *Äthylester*, *Malonitril* *Benzycyanid* wurden von C. A. F. Kahlbaum, Berlin, bezogen.

3. *Resacetophenon*, $C_6H_3(OH)_2 — CO — CH_3$, wurde entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_4(OH)_2 + CH_3COOH = C_6H_3(OH)_2—CO—CH_3 + H_2O$$

nach der Methode von Nencki und Sieber[1] dargestellt, die von Herrn Professor Tambor[2] genau ausgearbeitet wurde: 120 g Resorin, 180 g Eisessig, 180 g Chlorzink werden in einem Erlenmeyer-Kolben über freier Flamme bis zum Kochen erhitzt und zwei Minuten lang im Sieden erhalten. Die erkaltete Masse giesst man in kaltes Wasser. Die

[1] J. f. pr. Chemie (2) **23**, 147 (1881).
[2] Nach gefälliger Privatmitteilung.

sofort abgeschiedenen Krystalle werden mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heissem Wasser unter Zusatz von 2 g Zinkstaub und 10 ccm Salzsäure umkrystallisiert.

4. *Resacetophenondiäthyläther*,

$$C_6H_3(OC_2H_5)_2 - CO - CH_3 ,$$

wurde gleichfalls nach einer Vorschrift von Herrn Prof. Tambor [1] dargestellt:

12 g Resacetophenon (1 Mol.) wird in 75 %igem Alkohol gelöst und 9 g Ätzkali (2 ½ Mol.) hinzugegeben. Nachdem alles in die Lösung gegangen ist, setzt man 20 g Äthylbromid (2 ½ Mol.) hinzu.

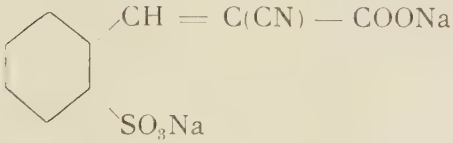
Nach 1 ½- bis 2-stündigem Erwärmen kann man die Reaktion als beendet betrachten. Der Alkohol und die geringe Menge des noch vorhandenen Äthylbromids werden durch kurzes Erwärmen in einer offenen Schale entfernt.

Zum Rückstand fügt man etwas stark verdünnte Natronlauge und erwärmt 15 Minuten auf dem Wasserbade, um etwa unveränderten Resacetophenondiäthyläther in Lösung zu bringen. Nach dem Erkalten wird der ungelöste Rückstand abfiltriert.

Der rohe Diäthyläther wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Diäthyläthers liegt bei 74–75°.

[1] Nach gefälliger Privatmitteilung.

α-cyanzimt-o-sulfosaures Natrium,



Zunächst wurde das o-benzaldehydsulfosaure Natrium mit Cyanessigsäure kondensiert, weil Bistrzycki und Wedel[1] bei der entsprechenden Reaktion mit der o-Phtalaldehydsäure eine Reihe interessanter Umlagerungsprodukte dargestellt hatten, deren Analoge zu finden in den folgenden Versuchen angestrebt wurde. 1,7 g (1 Mol.) Cyanessigsäure werden in 5 ccm Wasser gelöst und zu 4,16 g (1 Mol.) des fein gepulverten, trockenen o-benzaldehydosulfosauren Natriums hinzugegeben.

Das Gemisch wird ganz gelinde erwärmt, wobei eine klare Lösung entsteht. Dieselbe wird abgekühlt und allmählich mit 5 g 30 %iger Natronlauge (2 Mol.) versetzt. Die Lösung färbt sich gelb und fluoresciert. Die entstehende starke Wärmeentwicklung wird durch Kühlen bis auf etwa 30° gemässigt.

Die Lösung scheidet nach einigem Stehen reichlich Krystalle eines Natriumsalzes in Form von farblosen, mikroskopischen Prismen ab. Die Ausbeute beträgt 75 % des angewandten benzaldehydosulfosauren Salzes. Das erhaltene Natriumsalz wird aus wenig heissem Wasser mit nicht geringen Verlusten um-

[1] Vergl. Wedel, Inaug.-Diss., Freiburg i. d. Schweiz, 1900.

krystallisiert. Es ist schon in kaltem Wasser leicht löslich.

Wird es erst lufttrocken gemacht und dann über 105° im Trockenkasten erhitzt, so erleidet es keinen Gewichtsverlust, enthält also kein Krystallwasser, wie auch die Bestimmung des Natriums in dem erhaltenen Produkt ergibt:

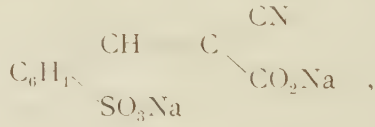
0,2023 g Natriumsalzes gaben, mit destillierter Schwefelsäure abgeraucht,
0,0965 g Natriumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5SO_5NNa_2$:
Na 15,42	15,49 %

Diese Analyse und die unten angegebenen Analysen der entsprechenden Säure beweisen, dass die Reaktion nach folgender Gleichung vor sich gegangen ist:

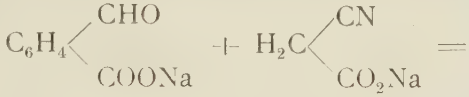
$$C_7H_5O_4SNa + C_3H_3O_2N + NaOH =$$
$$C_{10}H_5SO_5NNa_2 + 2\,H_2O \quad .$$

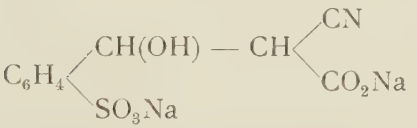
Die Konstitution des Produktes entspricht ohne Zweifel der Formel



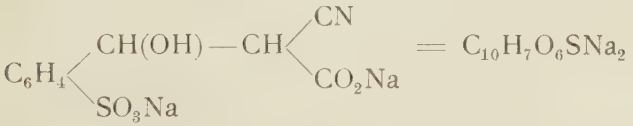
wonach es als α-cyanzimt-o-sulfosaures Natrium zu bezeichnen ist. Die Reaktion stellt sich demnach als eine *Aldehyd*-Kondensation dar, während die o-Phtalaldehydsäure nach Bistrzycki und Wedel unter

ganz ähnlichen Bedingungen eine *Aldol*kondensation eingeht:





Das entsprechende Aldolprodukt des sulfosauren Salzes

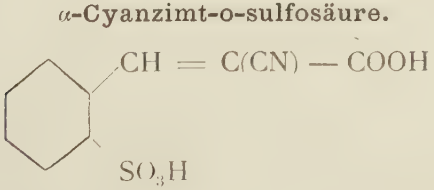


würde 14,60 % Na verlangen, und die zugehörige Aldolsäure müsste enthalten:

44,24 % C
3,32 % H
5,15 % N
11,40 % S.

Ein solches Aldolderivat kann somit hier nicht vorliegen.

α-Cyanzimt-o-sulfosäure.



Um aus dem α-cyanzimt-o-sulfosauren Natrium die entsprechende Säure darzustellen, wurde die kalte,

konzentrierte, wässerige Lösung des Salzes vorsichtig mit einem geringen Überschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt. Nach kurzem Umschütteln scheidet sich die α-Cyanzimt-o-sulfosäure aus, leider in sehr mangelhafter Ausbeute, da aus 3 g Natriumsalz nur etwa 1 g Säure erhalten wird. Aus Wasser krystallisiert letztere in Form von farblosen Täfelchen mit 3 $^1/_2$ Mol. Krystallwasser.

Die Säure ist in Wasser und Eisessig in der Kälte leicht löslich, in absolutem Alkohol und Aceton bei schwachem Erwärmen, in Benzol, Chloroform, Ligroin wenig oder gar nicht löslich.

Die Analysen der bis zur Gewichtskonstanz bei 105° getrockneten Substanz gaben folgende Zahlen:

I. 0,1544 g Substanz gaben
0,2680 g Kohlendioxyd und
0,0340 g Wasser.

II. 0,1560 g Substanz gaben
7,1 ccm feuchten Stickstoff [1] bei
17° und 710 mm Barometerstand.

III. 0,1746 g Substanz gaben
0,1576 g Baryumsulfat.

[1] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 885) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Bauman (Springer, Berlin, 1886) entnommen.

	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{10}H_7SO_5N$:
C	47,33	—	—	47,43
H	2,45	—	—	2,75
N	—	4,93	—	5,54
S	—	—	12,40	12,64.

Die Krystallwasserbestimmungen der über Natronkalk getrockneten Säure hatten folgende Resultate:

I. 0,9450 g Substanz gaben
0,1906 g Wasser.

II. 0,4500 g Substanz gaben
0,0918 g Wasser.

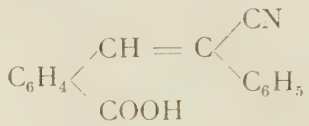
	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_7SO_5N + 3\frac{1}{2}H_2O$:
H_2O	20,18	20,40	19,93.

Versuch zur Anlagerung von Brom an die α-Cyanzimt-o-sulfosäure.

Die Säure (1 Mol.) wurde in Eisessig gelöst und Brom (4 Atome) hinzugefügt. Das Gemisch wurde einige Tage stehen gelassen. Da kein Niederschlag ausfiel, liess man die Lösung eindunsten. Im hinterbliebenen Niederschlag liess sich kein Brom nachweisen. Das Ausbleiben der Bromaddition bei einer ungesättigten Verbindung könnte befremdend erscheinen. Bistrzycki und Stelling[1] haben aber erst kürzlich auf

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3081 (1901).

eine ganze Reihe von ungesättigten Körpern aufmerksam gemacht, die gleichfalls unter den üblichen Bedingungen kein Brom addieren. Eine dieser Substanzen ist die β-Cyanstilben-o-carbonsäure von Bistrzycki und Wrotnowski [1].



die weder in Chloroform-, noch Benzol- oder Schwefelkohlenstoff-Lösung Brom addiert. Da diese Säure aber in *alkalischer* Lösung Brom aufnimmt, wurde ein entsprechender Versuch auch hier angestellt: 2,5g der obigen α-Cyanzimt-o-sulfosäure (1 Mol.) wurde in einem geringen Überschuss von verdünnter Sodalösung gelöst. Dann fügte man die 4 Atome entsprechende Menge Brom, auch in wässeriger Soda gelöst, hinzu. Das Gemisch wurde schwach erwärmt und nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Aus der klar bleibenden Lösung liess sich aber gleichfalls kein Bromprodukt isolieren. Später (S. 40) hat diese Methode gute Dienste geleistet.

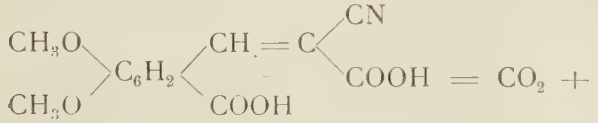
Versuch einer intramolekularen Umlagerung der α-Cyanzimt-o-sulfosäure.

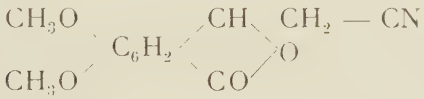
Mit der α-Cyanzimt-o-sulfosäure ganz analog gebaut ist die von Sienicki [2] im hiesigen Laboratorium

[1] Vergl. Wrotnowski, Inaug.-Diss., Freiburg i. d. Schweiz, 1899, S. 27.

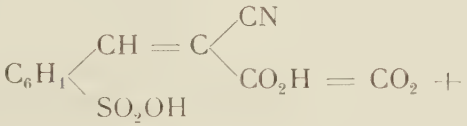
[2] Inaug.-Diss., Freiburg i. d. Schweiz, 1901, S. 16.

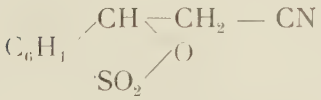
untersuchte Opianalcyanessigsäure. Wird dieselbe etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so lagert sie sich unter Abspaltung von Kohlendioxyd in ein Lacton um:





Daher war der Hoffnung gerechtfertigt, dass die obige α-Cyan-zimt-o-sulfosäure sich der gleichen Umlagerung fähig erweisen würde:



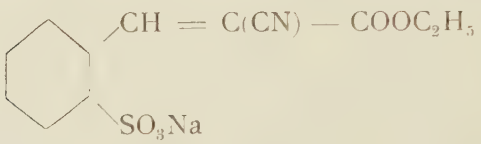


Um das festzustellen, wurde 1 g der Säure in ein Reagensglas gebracht und im Schwefelsäurebade 45 Minuten auf 160°–180° erhitzt. Es wurde ein Aufschäumen beobachtet, doch rührte dieses nur von entweichendem Wasser her. Das hinterbliebene Produkt zeigte vollständige Identität mit der α-Cyan-zimt-o-sulfosäure in Bezug auf alle Löslichkeitsverhältnisse. Insbesondere war es schon in kalter, verdünnter

Sodalösung unter Kohlendioxyd-Entwicklung vollständig löslich, besass also Säurenatur. Die erwartete Umlagerung war demnach nicht eingetreten.

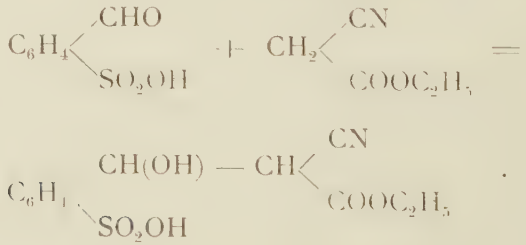
Bei höherer Temperatur findet Verkohlung statt.

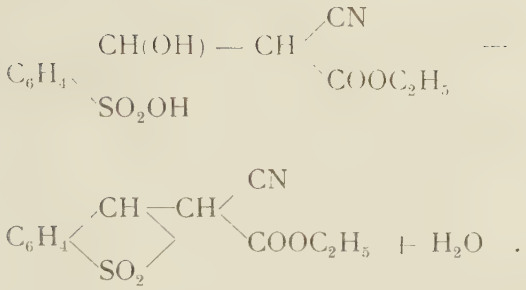
α-cyan-zimtsäureester-o-sulfosaures Natrium.



Da die obige freie α-Cyan-zimtsäure-o-sulfosäure keine grosse Tendenz zur Orthokondensation zwischen den Seitenketten hatte erkennen lassen, wurde versucht, eine derartige Kondensation auf einem anderen Wege zu erreichen. Statt der Cyanessigsäure wurde ihr Ester verwendet, der im allgemeinen noch leichter als die Säure reagiert, und als Kondensationsmittel wurde eine sehr verdünnte Natronlauge benutzt. Unter diesen Bedingungen erschien es wohl möglich, dass die Kondensation in einer ersten Phase, bei der Aldolbildung, festgehalten werden konnte.

Von der zugehörigen Aldolsäure war dann die Eingehung einer Orthokondensation zu erwarten:





Zu diesem Ende wurden 4,2 g fein gepulvertes, trockenes benzaldhydsulfosaures Natrium (1 Mol.) in wenig Wasser gelöst mit 2,3 g (1 Mol.) Cyanessigsäureäthylester versetzt und einige Zeit geschüttelt, wobei sich der Ester fast vollständig löste.

Zu diesem Gemisch werden vorsichtig etwa zwei Tropfen einer 3 %igen Natronlauge hinzugegeben, indem die darauf einsetzende Wärmeentwicklung ungefähr bis auf 30° gemässigt wurde. Dabei färbt sich die Lösung schwach gelb. Wird sie einige Zeit stehen gelassen, so fällt eine reichliche Menge von schön ausgebildeten Krystallen aus. Dieselben wurden aus Wasser umkrystallisiert, wobei sich sofort konzentrisch gruppierte, feine, mikroskopische Nadeln ausschieden. Die Analysen des so erhaltenen Produktes führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,1986 g Natriumsalz gaben, mit destillierter Schwefelsäure abgeraucht,
0,0466 g Natriumsulfat,

II. 0,1726 g Substanz gaben
0,1296 g Baryumsulfat.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_{10}SO_5NNa$:
Na	7,56	—	7,59
S	—	10,31	10,56.

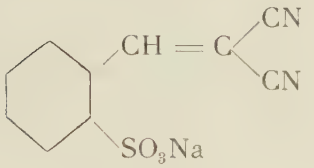
Die Analysen lehren, dass auch in diesem Falle keine Aldolbildung stattgefunden hat, da das obige aldolartiges Natriumsalz 7,16% Natrium enthalten würde. Es liegt vielmehr wieder eine ungesättigte Verbindung vor, der nach ihrer Entstehungsweise die in der Überschrift angegebene Konstitutionsformel zukommt. Hervorgehoben sei die Leichtigkeit mit der die Kondensation durch die minimale Menge zugesetzten Alkalis herbeigeführt wird. Carrick [1] hat bereits betont, dass die ganz ähnliche Kondensation zwischen Benzaldehyd und Cyanessigester nur dann glatt vor sich geht, wenn das Natriumäthylat in minimalen Mengen vorhanden ist, während grössere Mengen davon die Ausbeute stark verringern. Es gibt indessen auch Fälle [2], wo im Gegenteil nur ein grosser Überschuss von konzentriertem Alkali eine Kondensation vermitteln kann.

Ein Versuch zur Anlagerung von Brom an das α-cyanzimtsäureester-o-sulfosaure Natrium mit Brom-Soda-Lösung und verdünnter Schwefelsäure schlug fehl.

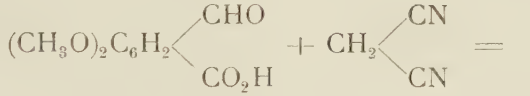
[1] Carrick, Journal f. pr. Chemie. N. F. (1892) **45**, 501; vergl. auch Riedel, ebenda (1896) **54**, 553.

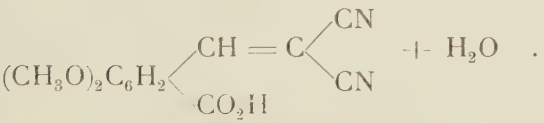
[2] Nach Strebel; vergl. Tiemann, Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 3329.

α-cyan-zimtnitril-o-sulfosaures Natrium,

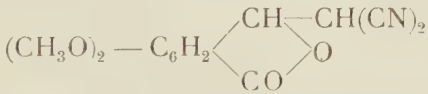


Bistrzycki und Wedel [1] haben gezeigt, dass eine Kondensation zwischen Opiansäure und Malonitril leicht zustande kommt:





Das so gebildete Opianalmalonitril hat Sienicki in ein gesättigtes Lacton



überzuführen versucht, doch mit negativem Resultate. Es wurde nun der Wunsch rege, festzustellen, ob die genannte Reaktion, die Umlagerung, bei einem Kondensationsprodukte aus benzaldehydosulfosaures Natrium und Malonitril (respektive der entsprechenden Säure) nicht vielleicht doch gelingen würde.

[1] Wedel, Inaug.-Diss., Freiburg i. d. Schweiz, 1900, S. 48.

Zu Darstellung dieses Produktes wurde foldendes Verfahren eingeschlagen:

2 g benzaldehydsulfosaures Natrium (1 Mol.) werden in einer geringen Menge heissen Wassers gelöst und 0,7 g (Mol.) Malonitril hinzugegeben. Letzteres löst sich sofort, die Lösung färbt sich gelbbraun, und ohne dass ein Zusatz von Natronlauge als Kondensationsmittel notwendig wäre, scheidet sich schon in der Wärme ein gelber Niederschlag aus, der zu einem Brei erstarrt. Er wird aus Wasser umkrystallisiert. In kochendem Wasser ist er leicht löslich. Aus konzentrierter Lösung krystallisiert er in Form von farblosen, zu konzentrischen Büscheln vereinigten, langen Nadeln mit $^1/_2$ Molekül Wasser. Die Analysen der über 90° getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

0,1970 g Substanz gaben
0,0538 g Natriumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5O_3NaN_2S$:
Na 8,85	8,99.

Die Krystallwasserbestimmung in dem lufttrockenen Salze hatte folgendes Resultat:

0,4476 g Substanz gaben
0,0156 g Wasser.

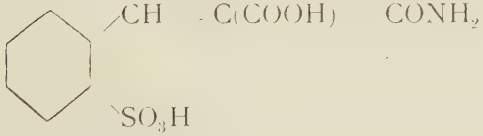
Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_5O_3NaN_2S + {}^1/_2H_2O$:
H_2O 3,51	3,40.

Demnach liegt das erwartete ungesättigte Dinitril in Form eines Natriumsalzes vor. Leider blieben alle Versuche, die freie Sulfosäure zu isolieren, erfolglos, weil diese sich als so leicht löslich erwies, dass sie nicht in krystallinischem Zustande gefasst werden konnte.

Daher konnte die angestrebte Isomeriesierung der Säure zu einem Lacton direkt nicht durchgeführt werden.

Doch erschien es nicht aussichtslos, dieses Ziel auf einem Umwege zu erreichen. Bei der Einwirkung von rauchender Salzsäure auf das obige dinitril-sulfosaure Natrium war nicht nur die Entstehung der freien Sulfo-Säure, sondern, wenn der Versuch in der Hitze ausgeführt wurde, auch die partielle oder vollständige Verseifung der Cyangruppe zu erwarten. Gleichzeitig war eine Atomverschiebung zu einem Lacton sehr wohl möglich. Ein darauf abzielendes Experiment wurde also, wie folgt, angestellt.

o-Sulfo-benzal-malonamidsäure,



Wenn man das trockene α-cyan-zimt-nitril-o-sulfosaure Natrium (1 g) mit concentrierter Salzsäure vom spezischen Gewicht 1,19 (ungefähr 10 ccm) $^1/_4$ Stunde auf dem Sandbade am Rückflusskühler kocht, wobei

das Natriumsalz in Lösung geht, so fällt nach dem Abkühlen ein reichlicher, weisser Niederschlag aus. Derselbe wird aus Wasser, besser aus 75 % iger Essigsäure umkrystallisiert. Es scheiden sich farblose, mikroskopische, sechsseitige Tafeln ab. Die Ausbeute beträgt 75 % der theoretischen. Das Reaktionsprodukt ist nach seinem Verhalten gegen kalte, verdünnte Sodalösung eine Säure; es ist in heissem Wasser und Eisessig sehr leicht löslich, auch löslich in kaltem Wasser und absolutem Alkohol; dagegen wird es von Benzol, Chloroform und Ligroïn so gut wie gar nicht aufgenommen.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1666 g Substanz gaben
0,2690 g Kohlendioxyd und
0,0418 g Wasser.

II. 0,1456 g Substanz gaben
7 ccm feuchten Stickstoff bei
18° und 703 mm Barometerstand.

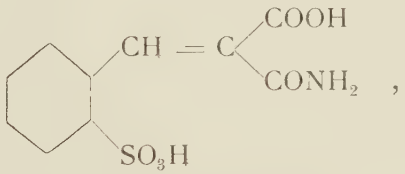
	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_9O_6NS$:
C	44,04	—	44,28
H	2,78	—	3,32
N	—	5,15	5,16

Wie man sieht, stimmt die Wasserstoffbestimmung leider schlecht; es wäre daher sehr erwünscht gewesen die Analyse zu wiederholen, doch musste aus Mangel an Material Abstand davon genommen werden. Immer-

hin darf man wohl annehmen, dass hier ein Körper vorliegt, der aus dem α-cyan-zimt-nitril-o-sulfosauren Natrium nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$C_{10}H_5O_3NaN_2S + 2\,HCl + 3\,H_2O =$$
$$C_{10}H_9O_6NS + NaCl + NH_4Cl \quad .$$

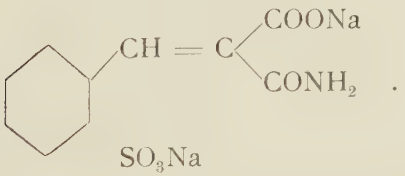
Konstitutiv ist dieser Befund so aufzufassen, dass die eine Nitrilgruppe vollständig, die andere nur zum Amid verseift worden ist, wie es das folgende Schema angibt:



o-Sulfo-benzal-malonamidsäure.

Um die entstandene Säure als eine zweibasische zu charakterisieren, wurde ihr Natriumsalz dargestellt.

Dinatriumsalz,



Zu einer Lösung der Säure in wenig Wasser fügt man tropfenweise verdünnte Sodalösung bis zur neutralen, eventuell schwach alkalischen Reaktion. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand aus

75 %igem Alkohol umkrystallisiert, wobei millimeterlange Prismen anschiessen. Sie sind in kaltem Wasser leicht löslich. Die Analyse des zuerst an der Luft, nachher bei 90°–100° getrockneten, krystallwasserfreien Salzes lieferte folgende Zahlen :

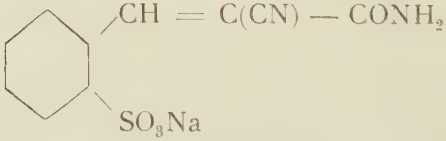
0,1690 g Substanz gaben
0,0756 g Natriumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{10}H_7O_6Na_2SN$:
Na 14,49	14,60.

Diesen Zahlen zufolge liegt ein Dinatriumsalz vor.

Um die o-Sulfo-benzal-malonamidsäure auf ihre Umlagerungsfähigkeit zu prüfen, wurde in üblicher Weise verfahren, indem 1 g der Säure in einem Reagenzglas auf 180° erhitzt wurde. Eine höhere Temperatur war nicht anwendbar, weil sonst eine tiefgreifende Zersetzung (Schwärzung) eintrat. Es zeigte sich wieder, dass keine Umlagerung erfolgt, sondern die Säure unverändert geblieben war.

α-cyan-zimtsäureamid-o-sulfosaures Natrium,



Bevor die Isomerisierung (Lactonbildung) *dieser* Art von ungesättigten Säuren aufgegeben wurde, schien noch ein letzter Versuch angezeigt.

Heuck [1] hat gefunden, dass die Aldehyde, ähnlich wie mit Malonitril, auch mit Cyanacetamid leicht kondensierbar sind. Das gilt, wie gleich gezeigt werden soll, auch für die Benzaldehydsulfosäure.

4,16 g benzaldehydsulfosaures Natrium (1 Mol.) werden in wenig 75 %igem Alkohol und 1,6 g Cyanacetamid (1 Mol.) in absolutem Alkohol gelöst. Werden beide Lösungen zusammengegossen, so färbt sich das Gemisch braunrot, indem eine schwache Wärmeentwicklung wahrnehmbar wird.

Nach einiger Zeit scheidet sich ein schwach gelber Niederschlag ab, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wird. Er krystallisiert in Form von mikroskopischen Prismen oder Täfelchen. Er ist leicht löslich in kaltem Wasser.

Die Analysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2054 g Substanz gaben
0,0555 g Natriumsulfat.

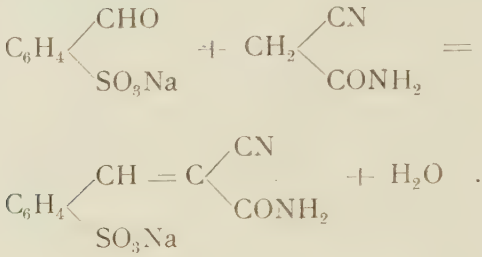
II. 0,1824 g Substanz gaben
0,1536 g Baryumsulfat.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_7O_4NaN_2S$:
Na	8,71	—	8,80
S	—	11,57	11,68.

Es liegt also wieder das Salz einer *ungesättigten*

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 2253.

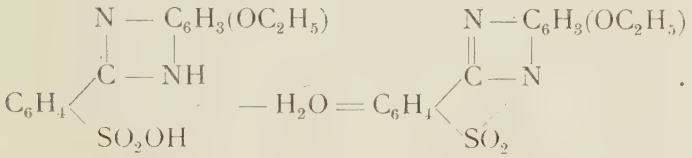
Amidsäure vor, das nach folgender Gleichung entstanden ist :



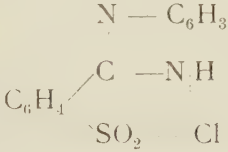
Diese Amidsäure selbst zu isolieren, gelang leider nicht, so dass auch ihre eventuelle Isomerisierbarkeit nicht untersucht werden konnte.

Die bisherigen Versuche hatten deutlich gezeigt, dass die α-Cyan-zimtsäureabkömmlinge des sulfonierten Benzaldehyds, abweichend von den analogen Derivaten des carboxylierten Benzaldehyds, unter den gewählten Bedingungen keine Neigung besitzen, Kondensationen zwischen den Seitenketten einzugehen. Dieses Resultat, das a priori nicht vorauszusehen war und thatsächlich nicht erwartet wurde, durfte man indessen nicht ohne weiteres verallgemeinern. Es war sehr wohl möglich, dass der Sulfosäurerest doch einer Orthokondensation unterliegen würde, wenn die Natur der kohlenstoffhaltigen Seitenkette eine wesentlich andere wäre, als in den bisher studierten Fällen. Eine solche Orthokondensation war inzwischen von Herrn Goessmann im hiesigen Laboratorium auf-

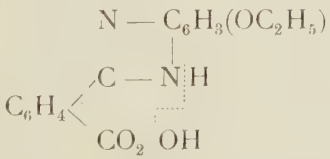
gefunden worden, nämlich die Anhydrisierung der m-Äthoxy-phenylen-benzamidin-o-sulfosäure [1]:



Allein diese Reaktion war nicht direkt, beim Kochen mit wasserentziehenden Mitteln, vor sich gegangen, sondern indirekt, nämlich beim Kochen mit Phosphorpentachlorid (in Phosphoroxychlorid-Lösung), wobei zunächst ein Ersatz der Hydroxylgruppe durch Chlor, dann eine Abspaltung von Chlorwasserstoff anzunehmen ist:



Die intramolekulare Wasserabspaltung der analogen *Carbon*säure [2] verläuft dagegen ganz leicht, schon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid:



Auch hierbei hatte sich also die relative Reaktions-

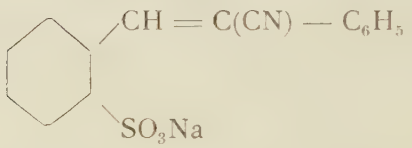
[1] Goessmann, Inaug.-Diss., Freiburg i. d. Schweiz, 1903, S. 58.

[2] Goessmann, Inaug.-Diss., Freiburg i. d. Schweiz, 1903, S. 49 u. 53.

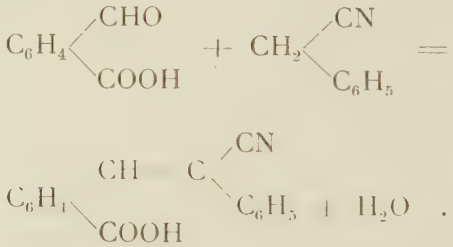
trägheit des Benzaldehyd-*sulfosäure*-Abkömmlings deutlich gezeigt.

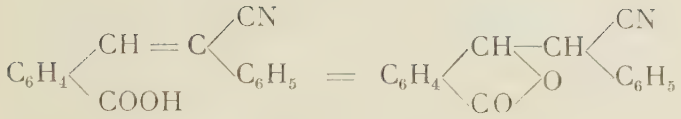
Um nun festzustellen, ob die Sulfogruppe mit anders konstitutierten orthoständigen Seitenketten nicht vielleicht doch in Reaktion zu bringen sei, wurde erst das Kondensationsprodukt der Benzaldehydsulfosäure mit Benzylcyanid, dann die Produkte mit Semicarbazid und mit Ketonen dargestellt.

α-phenyl-zimtnitril-o-sulfosaures Natrium,

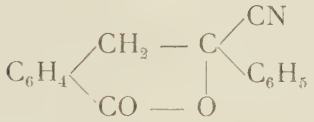


Die Reaktion der Aldehydocarbonsäuren auf Benzylcyanid ist von Bistrzycki mit Stelling und Wrotnowski eingehend studiert worden. Dabei entstehen ungesättigte Nitrile, zum Beispiel im Sinne der Gleichung:





oder



Auch das benzaldehyd-sulfosaure Natrium lässt sich leicht mit Benzylcyanid kondensieren:

6,2 g dieses Salzes (1 Mol.) werden in einer kleinen Menge kalten Wassers gelöst; zu dieser Lösung werden 3,5 g (1 Mol.) Benzylcyanid hinzugegeben. Das Gemisch wird einige Zeit stark geschüttelt, wobei eine Emulsion entsteht. Nachdem man tropfenweise 2–3 ccm roher Natronlauge zugefügt hat, nimmt die Lösung allmählich eine gelbe Farbe an und zeigt Fluorescenz. Um die Lösung des in Wasser unlöslichen Benzylcyanids zu beschleunigen, werden einige Kubikcentimeter Alkohol hinzugefügt. Nach einigem Stehen fällt in reichlicher Menge aus der inzwischen klar gewordenen Flüssigkeit ein weisser Niederschlag aus, so dass das Gemisch beinahe fest wird. Derselbe wird abfiltriert, mit 50 %igem Alkohol ausgewaschen und aus 75 %igem Alkohol umkrystallisiert, aus dem er sich in Form von feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln oder (beim Verdunsten) in grossen Tafeln oder flachen Prismen ausscheidet. In Wasser ist er bei Zimmertemperatur leicht löslich.

Die Analysen des zuerst an der Luft dann (ohne

weitere Abnahme) bei 90°–100° getrockneten Substanz führten zu folgenden Zahlen:

I. 0,1884 g Substanz gaben
0,0429 g Natriumsulfat.

II. 0,1645 g Substanz gaben
7,2 ccm feuchten Stickstoff bei
14° und 705 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{15}H_{10}NO_3SNa$:
Na	7,39	—	7,49
N	—	4,79	4,56.

Wie man sieht, liegt ein Körper der zu erwartenden Zusammensetzung vor, welcher durch Einwirkung von je einem Molekül benzaldehydsulfosaurem Natrium und Benzylcyanid unter Austritt von Wasser entstanden ist:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO \\ SO_3Na\end{cases} + H_2\overset{|}{C}-C_6H_5 \;=\; C_6H_4\begin{cases}CH & C-C_6H_5 \\ SO_3Na & \end{cases} + H_2O \quad .$$

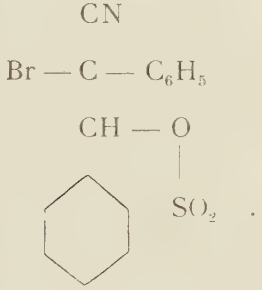
Wie in den früheren Fällen wurde jetzt die Darstellung der entsprechenden freien Sulfosäure angestrebt, da die beabsichtigten Umlagerungsversuche,

nämlich durch direktes Erhitzen nur mit der Säure, nicht mit dem Salze Aussicht auf Erfolg hatten.

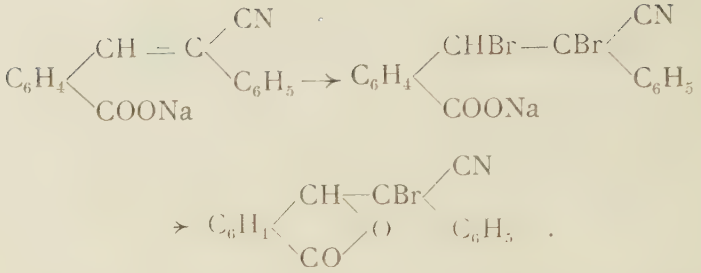
Allein diese Säure war in krystallinischem Zustande ihrer Löslichkeit wegen nicht zu fassen.

So war man gezwungen, einen indirekten Weg einzuschlagen, der endlich zum Ziele führte.

β,β-Brom-cyan-α-oxy-dibenzyl-o-sulfosäure-anhydrid,



Wie bereits erwähnt (S. 22) wird die β-Cyanstilben-o-carbonsäure durch Brom in alkalischer Lösung glatt bromiert. Die Reaktion ist indessen keine einfache Substitution oder Addition, sondern die Säure geht dabei in ein Lacton über, ein Vorgang, den Bistrzycki und Wrotnowski im Sinne des folgenden Schemas durch eine intermediäre Addition von Brom und darauf folgende Abspaltung von Natriumbromid erklären:



Da eine ähnliche Reaktion auch mit dem oben beschriebenen α-phenyl-zimtnitril-o-sulfosauren Natrium möglich schien, wurden 3,07 g (1 Mol.) des Natriumsalzes in wenig kaltem Wasser gelöst und zu dieser Lösung 3,2 g Brom (= 4 Atome) in verdünnter Natronlauge gelöst, hinzugegeben. Das Gemisch wurde schwach erwärmt und, weil nichts ausfiel, zu der noch warmen Lösung überschüssige verdünnte Schwefelsäure zugesezt.

Aus der anfänglich klaren sauren Lösung scheidet sich nach einigem Stehen ein schwach gelber Niederschlag ab.

Derselbe wird aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert (aus Alkohol krystallisiert, erleidet er, wie eine Analyse ergab, eine Veränderung).

Er krystallisiert in Form von schneeweissen, mikroskopischen, flachen, zu konzentrischen Büscheln vereinigten Nadeln, die sich durch ihre Unlöslichkeit in Sodalösung und ihren reichen Gehalt an Brom auszeichnen.

Die Ausbeute ist bei richtiger Ausführung fast quantitativ. Die Verbindung schmilzt bei 150–152° nach vorherigem Erweichen. Sie ist schon in der Kälte

leicht löslich in Eisessig, in Benzol oder Alkohol erst bei Erwärmen; in Wasser, Aceton, Ligroin, Chloroform ist sie unlöslich.

Die Analysen der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

I. 0,1638 g Substanz gaben
0,2963 g Kohlendioxyd und
0,0452 g Wasser.

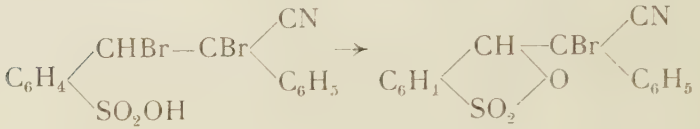
II. 0,1656 g Substanz gaben
5,7 ccm feuchten Stickstoff bei
18° und 709 mm Barometerstand.

III. 0,1996 g Substanz gaben
0,1036 g Bromsilber.

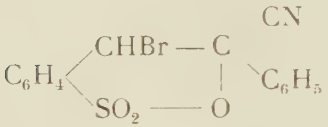
	Gefunden:			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{15}H_{10}NO_3SBr$:
C	49,33	—	—	49,45
H	3,06	—	—	2,75
N	—	3,72	—	3,80
Br	—	—	22,09	21,98.

Diesen Zahlen zufolge liegt ein Körper vor, der die Zusammensetzung einer monobromierten α-Phenylzimtnitril-o-sulfosäure besitzt; dass ihm aber eine entsprechende Konstitution nicht zukommt, ergibt sich daraus, dass er, wie erwähnt, keinen Säurecharakter hat. Er ist vielmehr ein in Sodalösung unlösliches, in verdünnter, heisser Natronlauge lösliches Lacton. Man wird nicht fehl gehen, wenn man seine Entstehung genau so deutet, wie die des oben erwähnten Lactons von Bistrzycki und Wrot-

nowski, also durch aufeinanderfolgende Bromaddition und Bromwasserstoff-Austritt:



oder

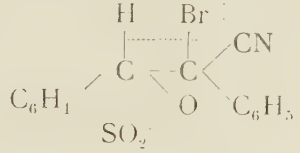


Es frägt sich nun, *welche* der beiden letzteren Lactonformeln zutrifft. Theoretisch waren beide möglich und ziemlich gleich wahrscheinlich. Um eine Entscheidung zwischen beiden Formeln herbeizuführen wurde das Lacton im Schwefelsäurebad auf 150° erhitzt. Dabei trat eine ziemlich starke Abspaltung von Bromwasserstoff ein, der in verdünnter Silbernitratlösung quantitativ aufgefangen wurde: und zwar lieferten

1,2350 g Substanz
0,3814 g Bromsilber, d. h. 13,46 % HBr,

während bei quantitativer Abspaltung von je einem Molekül Bromwasserstoff aus jedem Molekül des Bromlactons 22,23 % HBr gefunden werden sollten. Wie man sieht, ist die Reaktion also nicht quantitativ verlaufen, immerhin aber doch in einem solchen

Masse, dass an dem Vorliegen eines γ-lactonartigen Körpers



nicht zu zweifeln ist. Von dem δ-lactonartigen Isomeren ist eine Bromwasserstoff-Abspaltung überhaupt nicht zu erwarten. Diese Art des Konstitutionsnachweises hat für bromierte Lactone schon wiederholt gute Dienste geleistet, so bei Untersuchungen von Leupold [1], Onnertz [2], Gyr [3].

Was den Namen des lactonartigen Körpers betrifft, so lässt er sich als Lacton im strengen Sinne nicht bezeichnen, weil diese Benennung nur den inneren Anhydriden von Oxycarbonsäuren zukommt. Er wurde daher als Anhydrid bezeichnet, indem im Übrigen die Nomenklatur der Derivate des Dibenzyls,

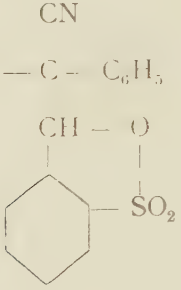
$$C_6H_5 - \underset{\alpha}{CH_2} - \underset{\beta}{CH_2} - C_6H_5 \ ,$$

zur Anwendung kam.

Um die Reaktion, welche zur Bildung dieses Bromanhydrids geführt hatte, noch sicherer zu stellen, wurde sie auch mit Hilfe von nascierendem Chlor durchgeführt.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 2831.
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **34**, 3741.
[3] Inaug.-Diss., Freiburg i. d. Schweiz, 1903, S. 35.

β,β-Chlor-cyan-α-oxy-dibenzyl-o-sulfosäure-anhydrid,



Ganz ähnlich wie für die Gewinnung des Bromkörpers oben angegeben, wurde der analoge Chlorkörper dargestellt. Die Anwendung einer Chlorkalklösung bewährte sich nicht, wohl aber die Verwendung von Natriumhypochlorit-Lösung, die durch Einleiten von Chlor in verdünnte Natronlauge unter Kühlung dargestellt wurde. 3,07 g (1 Mol.) α-phenylzimtnitril-o-sulfosaures Natrium wurden, in kaltem Wasser gelöst, mit so viel Natriumhypochlorit-Lösung versetzt, dass auf ein Molekül des Natriumsalzes 4 Atome wirksames Chlor vorhanden waren. Beim Versetzen des Gemisches mit verdünnter Salzsäure färbt es sich rötlich und nach einiger Zeit scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, der aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert werden kann.

Er krystallisiert in Form von kleinen, meist sternförmig angeordneten, flachen, abgestumpften Prismen. Er ist löslich in warmem Eisessig oder in Benzol, sowie in kochendem Alkohol, unlöslich in

Wasser oder Ligroin. Die Ausbeute an umkrystallisierter Substanz ist schlecht; sie beträgt ungefähr 0,3 g, d. h. 8–10 % der theoretischen.

Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten folgende Zahlen:

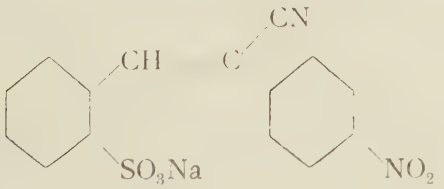
I. 0,1586 g Substanz gaben
0,3274 g Kohlendioxyd und
0,0455 g Wasser.

II. 0,1698 g Substanz gaben
0,0779 g Chlorsilber.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{15}H_{10}SO_3NCl$:
C	56,29	—	56,36
H	3,19	—	3,13
Cl	—	11,35	11,13.

Da auch diese Substanz den Säurecharakter des Ausgangsmaterials verloren und dafür Lactoncharakter angenommen hat, so ist sie ohne Zweifel so konstituiert wie der analog erhaltene Bromkörper.

α-[p-nitrophenyl-]zimtnitril-o-sulfosaures Natrium,



Die beiden vorhergehenden Versuche hatten gezeigt, dass in dieser Reihe von Derivaten der Benzaldehyd-

o-sulfosäure eine gewisse Tendenz zur Bildung eines lactonartigen Produktes besteht. Deshalb wurde noch einmal versucht, ein solches Produkt direkt, ohne Vermittlung von Halogenen, herzustellen und zwar mit einer im Benzolrest nitrierten Sulfosäure, von der zu erwarten war, dass sie schwerer löslich als die obige nicht nitrierte Säure und infolgedessen leichter fassbar sein würde. Zu diesem Ende wurden zunächst p-Nitrobenzylcyanid und benzaldehyd-sulfosaures Natrium mit einander kondensiert.

6,2 g (1 Mol.) des Natriumsalzes wurden in wenig Wasser gelöst; zu dieser Lösung fügte man 4,8 g (1 Mol.) in heissem Alkohol gelöstes p-Nitrobenzylcyanid. Das Gemisch färbte sich vorübergehend violett, und die Reaktion trat schon in der neutralen Lösung ohne Zusatz von Natronlauge ein. Um die Umsetzung zu vervollständigen und zu beschleunigen, wurde aber doch ein Tropfen roher Natronlauge hinzugefügt, wobei sich die Lösung tief violett färbte. Nach einiger Zeit schied sich in reichlicher Menge ein Natriumsalz in Form von hellgelben Krystallen aus.

Dieselben krystallisieren aus 50°igem Alkohol als fast farblose, mikroskopische Prismen. In kaltem Wasser ist das Salz mit hellgelber Farbe leicht löslich.

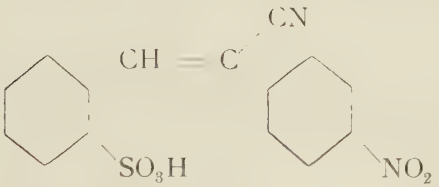
Die Ausbeute beträgt 8 g, d. h. beinahe 80% der theoretisch möglichen.

Die Analyse des bis zur Gewichtskonstanz getrockneten, krystallwasserfreien Körpers führte zu folgendem Resultat:

0,1724 g Substanz gaben
0,0345 g Natriumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{15}H_9SO_5NaN_2$:
Na. 6,49	6,53.

α-[p-Nitrophenyl-]zimtnitril-o-sulfosäure,



Um die Säure zu bekommen, ohne das Salz zu isolieren, versetzt man die tief violette Lösung des Kondensationsproduktes mit konzentrierter Salzsäure, wobei die Lösung eine gelbe Farbe annimmt. Nach einigem Stehen scheiden sich Krystalle aus und zwar fast farblose, mikroskopische, vierseitige Blättchen.

Zur Analyse wurde die Säure aus 75 %iger Essigsäure umkrystallisiert. Die Verbindung ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin.

Analysen der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

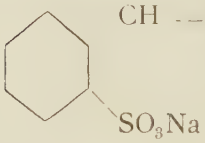
I. 0,1654 g Substanz gaben
0,3299 g Kohlendioxyd und
0,0509 g Wasser.

II. 0,1664 g Substanz gaben
13,7 ccm feuchten Stickstoff bei
13° und 707 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{15}H_{10}SO_5N_2$:
C	54,41	—	54,55
H	3,42	—	3,03
N	—	9,07	8,45.

Um die Säure umzulagern, wurde sie im Schwefelsäurebade auf 160°–170° erhitzt. Das Verhalten des Rückstandes zeigte indessen, dass das Produkt unverändert geblieben war. Er besass nach wie vor Säurenatur. Auch ein Versuch, das dem β,β-Bromcyan-α-oxy-dibenzyl-o-sulfosäure-anhydrid analoge nitrierte Anhydrid mit Hilfe von Brom in statu noscendi darzustellen blieb überraschender Weise erfolglos; es war weder ein lactonartiges Produkt, noch eine Säure (auch nicht die angewandte) zu fassen.

Benzal-semicarbazon-o-sulfosaures Natrium.



Kein Derivat der Benzaldehyd-o-carbonsäure ist so mannigfaltiger interessanter Umlagerungen fähig wie das Oxim der Säure [1].

Das Oxim der o-Sulfosäure ist nur als Natriumsalz bekannt [2], von dem keine Umlagerung zu er-

[1] Allendorff, Ber. d. D. chem. Ges. **24**, 3265.
[2] Gnehm und Schüle, Ann. d. Chem. **299**, 366.

warten sind. Um zu erfahren, ob das Semicarbazon der Säure in freiem Zustande zu fassen und dann zu Orthokondensationea zu bringen sei, wurde es zunächst als Natriumsalz dargestellt. Es sei vorweg bemerkt, dass sich die freie Sulfosäure aus letzterem leider nicht erhalten liess, wahrscheinlich wegen eintretender Spaltung des Moleküls.

2,08 g benzaldehydsulfosaures Natrium (1 Mol.) werden in kaltem Eisessig gelöst und 0,75 g Semicarbazid (1 Mol.) hinzugegeben. Das letztere löst sich sofort, indem eine Gelbfärbung eintritt, und nach kurzer Zeit scheidet sich ein orangegelber Niederschlag ab, der zur Analyse aus Wasser umkrystallisiert wurde.

Er krystallisiert in Form von mikroskopischen Blättchen. In kaltem Wasser ist er leicht löslich. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

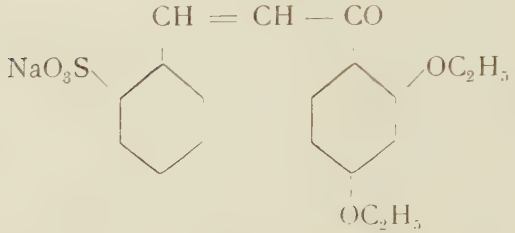
Analysen der an der Luft und dann bei etwa 50° getrockneten Substanz :

I. 0,2040 g Substanz gaben
0,0540 g Natriumsulfat.

II. 0,1592 g Substanz gaben
23,2 ccm feuchten Stickstoff bei
16° und 700 mm Barometerstand.

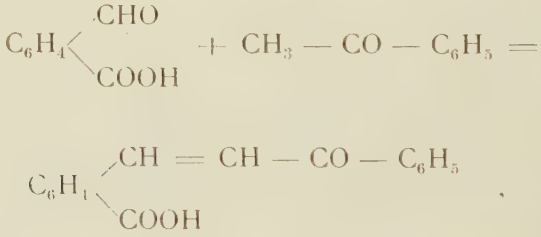
	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_8N_3SO_4Na$:
Na	8,58	—	8,68
N	—	15,68	15,85.

o′-p′-diäthoxyphenylcinnamenyl-keton-o-sulfosaures Natrium,



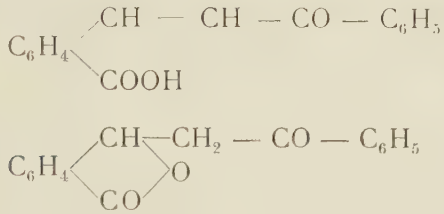
Goldschmiedt [1] und seine Schüler und Hemmelmayr [2], Hamburger [3] und Fulda [4] haben die Einwirkung von o-Aldehydosäuren auf Aceton und Acetophenon sehr eingehend untersucht.

Es hat sich dabei schliesslich ergeben, dass die Aldehydosäuren zwar zunächst normal reagieren unter Bildung von sauren Kondensationsprodukten, zum Beispiel nach der Gleichung

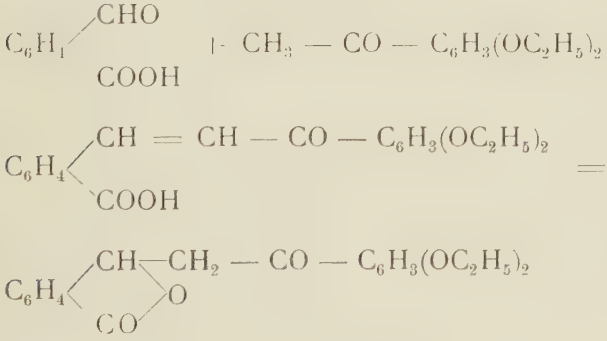


[1] Monatshefte f. Chemie **12,** 474 (1891).
[2] » » » **13,** 663 (1892), **14,** 390 (1893).
[3] » » » **19,** 427 (1898).
[4] » » » **20,** 698 (1899).

die sich aber so leicht in neutrale Lactone umlagern:



dass die genannten Forscher die Verbindung in reiner Form nicht isolieren konnten. Gleichzeitig mit Fulda war Bistrzycki zu der gleichen Auffassung des Prozesses gelangt; im Verein mit Czamański [1] gelang es ihm, Kondensationsprodukte von o-Aldehydosäuren mit Resacetophenondiäthyläther sowohl in der primären Säureform, wie in der umgelagerten lactonartigen Form darzustellen:



und den Übergang beider Formen in einander zu demonstrieren. Mit Rücksicht auf diese Versuche

[1] Mitteilungen der naturf. Ges. in Freiburg i. d. Schweiz. Abteilung Chemie, Bd. I, S. 155.

wurden auch zum Schluss die Kondensation von Benzaldehyd-o-sulfosäure mit Resacetophenondiäthyläther ausgeführt und das Verhalten des Produktes studiert.

2,08 g benzaldehydosulfosaures Natrium (1 Mol.) und 2,12 g (1 Mol.) Resacetophenondiäthyläther wurden zusammen mit 6 ccm 10 %iger Natronlauge und 6 ccm 96 %igem Alkohol ganz gelinde erwärmt. Das Salz und der Äther lösen sich vollständig auf (eventuell wiederholt man das Erwärmen).

Die Lösung färbt sich rötlich, nnd nach einiger Zeit erstarrt das Ganze zu einem festen Kuchen eines gelben Natriumsalzes.

Es wird abgesaugt und aus heissem Wasser umkrystallisiert, aus dem es sich in Form von gelben, feinen, mikroskopischen Prismen ausscheidet.

In heissem Wasser ist es leicht löslich. Die Ausbeute ist fast quantitativ (4 g).

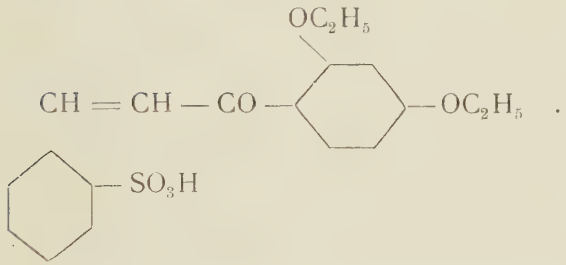
Die Analyse des bei 90° getrockneten Salzes lieferte folgende Zahlen :

0,2010 g Substanz gaben
0,0349 g Natriumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{19}O_6NaS$:
Na 5,62	5,76.

Dieser Natriumgehalt und die Zusammensetzung der zugehörigen Säure beweisen, dass die Reaktion in dem erwarteten Sinne verlaufen ist, wonach für das Produkt die in der Überschrift gegebene Konstitutionsformel anzunehmen ist.

o′-p′-Diäthoxyphenyl-cinnamenylketon-o-sulfosäure,



Um aus dem oben beschriebenen Salze die Säure abzuscheiden, versetzt man dasselbe mit etwas Wasser, fügt verdünnte Salzsäure hinzu und erwärmt gelinde. Aus der zunächst entstehenden klaren Lösung scheidet sich ein reichlicher Niederschlag aus, der abgesaugt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und auf porösem Porzellan getrocknet wurde. Wird er in diesem Zustande mit gepulvertem Natriumbicarbonat gemischt und mit Wasser befeuchtet, so zeigt die eintretende starke Kohlendioxyd-Entwicklung, dass eine Säure, kein lactonartiger Körper vorliegt. Bei Zusatz von mehr Wasser löst sich die Mischung klar auf. Die Säure wurde zur Analyse aus heissem Wasser umkrystallisiert. Sie krystallisiert in Form von gelblichen, mikroskopischen, feinen, gekrümmten, verfilzten Nadeln, die in heissem Wasser mit grünlich gelber Farbe leicht, in kaltem Wasser nur schwer löslich sind. Auch von Alkohol und Eisessig werden sie aufgenommen, in Chloroform, Ligroin und sieden-

dem Benzol sind sie dagegen so gut wie unlöslich. Analysen der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung.

I. 0,1666 g Substanz gaben
0,3680 g Kohlendioxyd und
0,0840 g Wasser.

II. 0,1740 g Substanz gaben
0,1063 g Baryumsulfat.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{19}H_{20}O_6S$:
C	60,24	—	60,63
H	5,62	—	5,32
S	—	8,39	8,49.

Nun wurden wieder die Versuche angestellt, die Säure umzulagern, z. B. durch Kochen mit Eisessig und Natriumacetat, allein die Säure blieb unverändert!

Tribromanhydrid, $C_{19}H_{19}Br_3SO_6$.

3,7 g (1 Mol.) der oben beschriebenen Säure werden in wenig kaltem Wasser gelöst und zu dieser Lösung 5,6 g (7 Atome) in verdünnter Sodalösung gelöstes Brom hinzugegeben. Das Gemisch wird gelinde erwärmt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die Lösung nimmt eine rote Farbe an. Nach einiger Zeit scheidet sich ein gelblicher Niederschlag aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser oder verdünntem Alkohol wird das Produkt farblos.

Es schmilzt nach vorherigem starken Erweichen bei 108°, bald darauf tritt Schwarzfärbung ein. Die Substanz krystallisiert in Form von farblosen, mikroskopischen Nädelchen, die in verdünnter Sodalösung selbst bei Erwärmen unlöslich sind, also keine Säurenatur besitzen; offenbar liegt auch hier ein lactonähnlicher Körper, welcher der Analyse nach 3 Atome Brom enthält.

Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz:

0,2200 g Substanz gaben
0,2009 g Bromsilber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{19}H_{19}Br_3SO_6$:
Br 38,87	39,02.

Die Konstitution der Verbindung lässt sich mit Sicherheit nicht angeben, weil der Ort, an welchem die Bromatome eingetreten sind, unbekannt ist.

Das Resultat der vorliegenden Untersuchungen lässt sich kurz dahin präcisieren, dass die Derivate der Benzaldehydsulfosäure unter den gewählten Bedingungen keine Neigung zeigen, sich direkt zu tautomerisieren, d. h. in isomere Formen überzugehen, die den phtalidartigen Abkömmlingen der Phtalaldehydsäure vergleichbar wären.

Allerdings ist die Feststellung nur an einer kleinen Anzahl von Derivaten der *freien* Sulfosäure erfolgt,

weil andere Abkömmlinge mit freier Sulfogruppe sich als zu leicht löslich und infolgedessen nicht isolierbar erwiesen.

Eine Orthokondensation zwischen den Seitenketten lässt sich bei einzelnen ungesättigten Abkömmlingen der Benzaldehydsulfosäure durch Vermittlung von Brom in statu nascendi herbeiführen, nämlich bei der α-Phenyl-zimtnitril-o-sulfosäure und der o′-p′-Diäthoxyphenyl-cinnamenylketon-o-sulfosäure.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki in der Zeit vom Oktober 1901 bis März 1903 im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki für die liebenswürdige Anregung und Leitung der Arbeit und für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

CURRICULUM VITAE.

Am 14. September 1877 wurde ich zu Warschau als Sohn des Fabrikbesitzers Herman Goldman und seiner Ehefrau Eugenia, geb. Laska, geboren.

Ich besuchte zunächst das II. Progymnasium darauf das III. philologische Gymnasium zu Warschau, dessen 7 Klassen ich absolvierte. Nachdem ich ein Jahr als Volontär in einer chemischen Fabrik tätig gewesen war, trat ich im Jahre 1897 als Einjährig-Freiwilliger in den Militärdienst ein.

Im Jahre 1898 wurde ich an der Universität Berlin immatrikuliert. Nachdem ich dort das Verbandsexamen bestanden hatte, bezog ich im Mai 1901 die Universität Freiburg, wo ich am 26. Juni 1903 die mündliche Doktorprüfung bestand.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.